

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-195492

(43)Date of publication of application : 14.07.2000

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 10/40

(21)Application number : 10-371345

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1998

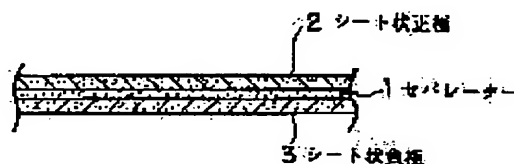
(72)Inventor : KANO KOJI  
SHIMAZU KENJI

## (54) SEPARATOR FOR BATTERY AND POLYMER BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator suitable for forming an electrode element of a highly reliable polymer battery, and the polymer battery.

SOLUTION: This separator for a battery 1 is interveningly inserted between a sheet positive electrode 2 and a sheet negative electrode 3 and carries electrolyte. The separator 1 contains a polymer, a plasticizer and an insulating filler having a surface area of 20-60 m<sup>2</sup>. It is desirable that a quantity of the insulating filler in the separator is 0.8-4.0 times as large as 1.0 of the polymer in terms of a volume ratio, and/or porosity of the separator is 25-50 volume %.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-195492

(P2000-195492A)

(43) 公開日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

H 0 1 M 2/16

H 0 1 M 2/16

P 5 H 0 2 1

10/40

10/40

G 5 H 0 2 9

B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-371345

(22) 出願日

平成10年12月25日 (1998. 12. 25)

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川 3 丁目 4 番10号

(72) 発明者 加納 幸司

東京都品川区南品川 3 丁目 4 番10号 東芝  
電池株式会社内

(72) 発明者 島津 健児

東京都品川区南品川 3 丁目 4 番10号 東芝  
電池株式会社内

(74) 代理人 100077849

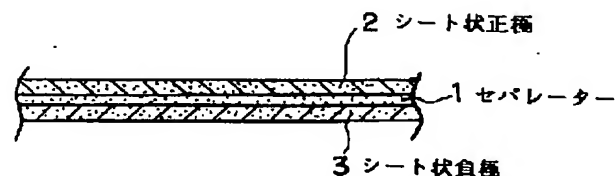
弁理士 須山 佐一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用セパレーターおよびポリマー電池

(57) 【要約】

【課題】 信頼性の高いポリマー電池の電極要素形成に適するセパレーター、およびポリマー電池の提供。

【解決手段】 シート状正極2とシート状負極3との間に介挿され、かつ電解液を担持する電池用のセパレーター1であって、前記電池用セパレーター1は、ポリマー、可塑剤および表面積が20~60 m<sup>2</sup>/gの絶縁性フィラーを含有していることを特徴とする電池用セパレーターである。なお、セパレーター中の絶縁性フィラー量が、体積比でポリマー1に対して0.8~4.0倍であること、あるいは、およびセパレーターの空隙率が、25~50体積%であることが望ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シート状正極とシート状負極との間に介挿され、かつ電解液を担持する電池用セパレーターであって、

前記電池用セパレーターは、ポリマー、可塑剤および表面積が  $2 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満と  $50 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ で、かつ  $2 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満/ $50 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ の比が  $0.1 \sim 10$ である混合絶縁性フィラーを含有していることを特徴とする電池用セパレーター。

【請求項2】 セパレーター中の絶縁性フィラー量が、体積比でポリマー 1に対して  $0.8 \sim 4.0$ 倍であることを特徴とする請求項1記載の電池用セパレーター。

【請求項3】 セパレーターの空隙率が、 $25 \sim 50$ 体積%であることを特徴とする請求項1もしくは請求項2記載の電池用セパレーター。

【請求項4】 ポリマー正極シートとポリマー負極シートとの間に電解液を担持するセパレーターを介挿させ一体化した電極要素を有するポリマー電池であって、前記セパレーターは、ポリマー、可塑剤および表面積が  $2 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満と  $50 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ で、かつ  $2 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満/ $50 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ の比が  $0.1 \sim 10$ である混合絶縁性フィラー含有していることを特徴とするポリマー電池。

【請求項5】 セパレーター中の電気絶縁性フィラー量が、体積比でポリマー 1に対して  $0.8 \sim 4.0$ 倍であることを特徴とする請求項4記載のポリマー電池。

【請求項6】 セパレーターの空隙率が、 $25 \sim 50$ 体積%であることを特徴とする請求項4もしくは請求項5記載のポリマー電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電池用セパレーターと、この電池用セパレーターを使用したポリマー電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話機や携帯型ノートパソコンなど電子機器のコードレス化、高性能化はめざましく、これら電子機器の電源となる二次電池においても、小形、軽量、薄型化や大容量化、高電圧化などが求められている。そして、このような要望に対して、シート状の正極層、ポリマー電解質層および負極層を重ね合わせ、薄型に一体化した構成の電極要素を備えた厚さ  $0.5 \text{ mm}$ 程度のリチウム非水溶媒電池も知られている（たとえば米国特許第 5,296,318号明細書）。

【0003】図1は、前記ポリマー電解質電池用電極要素の一構成例の要部を断面的に示したものである。図1において、1はセパレーターの機能をする電解質保持性のポリマー電解質系シート（たとえばヘキサフロロプロピレンフッ化ビニリデン共重合体などのポリマーと、リチウム塩などのエチレンカーボネート溶液・非水電解液

…との系）、2は金属酸化物などの活物質、非水電解液および電解質保持性ポリマーを含む正極層を集電体に積層して成る正極シート、3はリチウムイオンを吸蔵・放出する活物質、非水電解液および電解質保持性ポリマーを含む負極層を集電体に積層して成る負極シートである。

【0004】ここで、正極シート2の活物質としては、たとえばリチウムマンガン複合酸化物、二酸化マンガ、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含む非晶質五酸化バナジウム、カルコゲン化合物などが挙げられる。また、負極活物質としては、たとえばビスフェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロースなどの焼成物、コークスやピッチの焼成物が挙げられ、これらは天然もしくは人造グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ニッケル粉末などを含有した形態を採ってもよい。さらに、電解質系シート（セパレーター）1は、耐薬品性のポリマー、たとえばフッ素系樹脂の多孔質性シート（多孔質性フィルム）に、非水電解液を担持（保持）させた構成を採っている。ここで、電解質保持性ポリマー（多孔質性シート）1は、機械的な強度を上げるため、可塑剤を適宜分散・含有しており、さらに、短絡防止のために絶縁性フィラーを分散・含有させる場合もある。

【0005】また、非水電解液は、たとえばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの非水溶媒に、過塩素酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、ホウ四フッ化リチウム、六フッ化ヒ素リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウムなどを  $0.2 \sim 2 \text{ mol/l}$ 程度に溶解させたものである。

【0006】そして、この種のポリマー電池は、一般的に、次のようにして製作される。先ず、電極要素である正極シート2、セパレータ（ポリマー電解質系）シート1および負極シート3を積層状に組み合わせ加圧・一体化する。その後、一体化された電極要素を所定の形状・寸法に切断分離し、所要の外部用リードを付設し、前記正極シート2および負極シート3の裏面側に樹脂フィルムで被覆保護・シール層（封止層）するか、電極要素中に含まれている可塑剤を抽出した後、電池外装缶内に封装する。そして、要すれば電解液を供給・注入した後、外部用リードを導出させながら、電池外装缶の開口部を封止することにより電池化している。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、ポリマー電池は、その電極要素が正極シート2、セパレーターシート1および負極シート3を積層・一体化した構造を採っている。すなわち、電極要素を形成する正極シート2および負極シート3は、電解質を担持ないし保持す

るセパレーターシート1を介して、いわゆる電池反応を進めて起電し、それぞれ電極端子を通して外部に導かれる。そして、この電池反応による起電をスムーズに外部へ導き出す上で、セパレーターの信頼性が重要視される。

【0008】すなわち、セパレーター1は担持ないし保持する電解液によって、正極シート2および負極シート3間の電池反応に寄与する一方、両電極2、3を絶縁隔離して、信頼性（もしくは安全性）の高いスムーズな起電が行われるようにしている。このセパレーター1の絶縁性、特に、短絡防止などの対策として、たとえば無機酸化物系のフィラーをセパレーター1内に分散・含有させる試みでも、有効な対策は得られていない。

【0009】本発明者らは、このような事情に対処して、鋭意検討を進めた結果、総比表面積が適度の混合フィラーを選択して分散・含有させた場合、また、その分散・含有量を適度を選択した場合、さらには、セパレーターの空隙率の選択によって、短絡防止などが容易に図られ、セパレーターの高性能化およびポリマー電池の信頼性向上に寄与することを見出した。

【0010】本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、信頼性の高いポリマー電池の電極要素形成に適するセパレーター、およびポリマー電池の提供を目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、シート状正極とシート状負極との間に介挿され、かつ電解液を担持する電池用セパレーターであって、前記電池用セパレーターは、ポリマー、可塑剤および表面積が2～50  $\text{m}^2/\text{g}$ 未満と50～250  $\text{m}^2/\text{g}$ で、かつ2～50  $\text{m}^2/\text{g}$ 未満/50～250  $\text{m}^2/\text{g}$ の比が0.1～10である混合絶縁性フィラーを含有していることを特徴とする電池用セパレーターである。

【0012】請求項2の発明は、請求項1記載の電池用セパレーターにおいて、セパレーター中の絶縁性フィラー量が、体積比でポリマー1に対して0.8～4.0倍であることを特徴とする。

【0013】請求項3の発明は、請求項1もしくは請求項2記載の電池用セパレーターにおいて、セパレーターの空隙率が、25～50体積%であることを特徴とする。

【0014】請求項4の発明は、ポリマー正極シートとポリマー負極シートとの間に電解液を担持するセパレーターを介挿させ一体化した電極要素を有するポリマー電池であって、前記セパレーターは、ポリマー、可塑剤および表面積が2～50  $\text{m}^2/\text{g}$ 未満と50～250  $\text{m}^2/\text{g}$ で、かつ2～50  $\text{m}^2/\text{g}$ 未満/50～250  $\text{m}^2/\text{g}$ の比が0.1～10である混合絶縁性フィラー含有していることを特徴とするポリマー電池である。

【0015】請求項5の発明は、請求項4記載のポリマー電池において、セパレーター中の混合絶縁性フィラー

量が、体積比でポリマー1に対して0.8～4.0倍であることを特徴とする。

【0016】請求項6の発明は、請求項4もしくは請求項5記載のポリマー電池において、セパレーターの空隙率が、25～50体積%であることを特徴とする。

【0017】上記各請求項の発明に係るセパレーター（非水電解液を保持し得るポリマー）は、正極シートと負極シートとの間に介挿させ、たとえば熱圧着により一体化して電極要素を形成（構成）するものである。前記正極シートは、非水電解液を保持するポリマー、電極活物質および可塑剤を含む正極シートを集電体に担持させて形成される。

【0018】ここで、セパレーターシートは、非水電解液を保持するポリマーおよびび、可塑剤を含む一方、機械的な強度の向上を目的として、たとえば酸化珪素粉末( $\text{SiO}_2$ )、アルミナ粉末( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化チタン粉末( $\text{TiO}_2$ )、窒化チタン粉末( $\text{TiN}$ )もしくは窒化アルミ粉末( $\text{AlN}$ )などで、かつ表面積の異なった絶縁性の無機フィラーが添加・配合されている。なお、酸化珪素粉末については、シランカップリング剤やカップリング剤などで処理したものでもよい。

【0019】そして、この絶縁性フィラーは、先ず、その表面積が2～50  $\text{m}^2/\text{g}$ 未満の範囲にある粉末状ないし微粒子状と、表面積が50～250  $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にある粉末状ないし微粒子状であり、また、その混合比が2～50  $\text{m}^2/\text{g}$ 未満と50～250  $\text{m}^2/\text{g}$ との比が0.1～10の範囲にある混合系が選ばれる。

【0020】すなわち、表面積が2～50  $\text{m}^2/\text{g}$ 未満と、表面積が50～250  $\text{m}^2/\text{g}$ とを混合系の組成成分および組成比に選択したのは、成膜（シート化）の過程で、偏在など起こさずに、良好な均質性を有し、内部短絡の発生が容易に防止され、電極シートとの圧着・一体化性の良好なセパレーターが形成されるからである。ここで、フィラーの表面積の測定は、いわゆるベッド法（窒素吸着法）によるものである。なお、上記混合系フィラーの組成比は、一般的に、表面積が2～50  $\text{m}^2/\text{g}$ 未満のフィラーを10～90重量%程度、好ましくは30～70重量%、また、表面積が50～250  $\text{m}^2/\text{g}$ のフィラーを90～10重量%程度、好ましくは70～30重量%に選択する。さらに、セパレーター中の混合フィラー量が、体積比でポリマー1に対して0.8～4.0倍（好ましくは1.2～3.0倍）の範囲で選ぶことが望ましい。すなわち、0.8倍未満の場合は、バインダー成分の溶融に伴ってセパレーターが変形し、内部短絡を発生し易い傾向が認められる。一方、4.0倍を超えた場合は、バインダー成分の溶融が困難で、結果的に、導電率が低下する恐れがある。

【0021】さらにまた、セパレーターの空隙率（非水電解液の保持量）は、可塑剤の添加配合によりコントロールし、ひの可塑剤が25体積%未満の場合は、イオン導電率が低下する傾向にあり、また、50体積%をこえた場

合には、内部短絡を発生し易く、結果的に、不良率が増大する傾向にある。なお、セパレーターの空隙率は、一般的に、非水電解液の保持量に匹敵するが、実際には、セパレータを形成するポリマーの膨潤性の影響によって、非水電解液の保持量は30～55体積%（好ましくは36～48体積%）程度の範囲となる。

【0022】各請求項の発明に係るセパレータシートは、たとえば、非水電解液を保持することができるポリマー、可塑剤および前記無機フィラーをアセトンなどの有機溶媒中で混合してペーストなどを調製し、このペーストなどを成膜化（シート化）することにより作製することができる。ここで、非水電解液を保持することができるポリマーとしては、たとえばポリエチレンオキサイド誘導体、ポリプロピレンオキサイド誘導体、前記誘導体を含むポリマー、ビニリデンフロライド（VdF）とヘキサフルオロプロピレン（HFP）との共重合体などがあげられる。

【0023】前記共重合体において、ビニリデンフロライドは共重合体の骨格部で機械的強度の向上に寄与し、ヘキサフルオロプロピレンは共重合体に非晶質の状態

【0024】さらに、前記可塑剤としては、非水電解液を保持することが可能なポリマーに対して相溶性がすぐれ、セパレートシートに柔軟性を付与することができるとともに、熱圧着時におけるセパレートシートの溶着を阻害せず、かつ溶媒抽出で容易に除去できるものが好ましく、たとえばフタル酸ジブチル（DBP）、フタル酸ジメチル（DMP）、エチルフタリルエチルグリコレート（EPEG）などが挙げられる。請求項4ないし請求項6の発明において、正極シートの一主要部を成す正極活物質としては、たとえば、リチウムマンガ複合酸化物（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）、二酸化マンガ（ $\text{MnO}_2$ ）、リチウム含有ニッケル酸化物（ $\text{LiNiO}_2$ ）、リチウム含有コバルト酸化物（ $\text{LiCoO}_2$ ）、リチウム含有コバルトニッケル酸化物、リチウムを含む非晶質五酸化バナジウムなどの酸化物、たとえば、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどのカルコゲン化合物を挙げることができる。中でも、リチウムマンガ複合酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物を用いるのが好ましい。ここで、正極シートは、導電性を向上するために、たとえば人造黒煙、カーボンブラック（アセチレンブラックなど）、ニッケル粉末などの導電性材料を添加・配合してもよい。

【0025】また、バインダー的に機能するポリマーとしては、たとえば、ポリエチレンオキサイド誘導体、ポリプロピレンオキサイド誘導体、前記誘導体を含むポリマー、ビニリデンフロライド（VdF）とヘキサフルオロ

ロピレン（HFP）との共重合体などを用いることができる。前記共重合体の場合は、上記したように、ビニリデンフロライドは共重合体の骨格部で機械的強度の向上に寄与し、ヘキサフルオロプロピレンは共重合体に非晶質の状態を取り込まれ、非水電解液の保持と電解液中のリチウムイオンの透過部として機能する。

【0026】さらに、正極シートに含まれる可塑剤は、前記セパレータの場合と同様の理由により、前記例示と同様の化合物が使用され、集電体としては、たとえばアルミニウム箔、アルミニウム製メッシュ、アルミニウム製エキスパンドメタル、アルミニウム製パンチドメタルなどが用いられる。

【0027】前記正極シートは、導電性を向上する観点から導電性材料を含んでいてもよい。前記導電性材料としては、例えば、人造黒煙、カーボンブラック（たとえば、アセチレンブラックなど）、ニッケル粉末などを挙げることができる。

【0028】なお、正極シートは、たとえば、前記ポリマー、可塑剤および正極活物質、要すれば導電性材料を溶媒存在下で混合し、ペーストを調製し、このペーストを成膜した後、この成膜（正極シート）を、集電体に熱圧着などすることにより作製できる。

【0029】請求項4ないし請求項6の発明において、電極要素の一を成す主要部を負極シートは、バインダーとして機能するポリマー、負極活物質および可塑剤を含む負極シート本体が集電体に担持され構成を採っている。

【0030】ここで、負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料が挙げられる。たとえば、有機高分子化合物（フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロースなど）を焼成することにより得られるもの、コークスやピッチを焼成することにより得られるもの、人造グラファイト、天然グラファイトなどに代表される炭素質材料が挙げられる。中でも、アルゴンガス、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中において、500～3000℃の温度で、常圧または減圧下、前記有機高分子化合物を焼成して得られる炭素質材料を用いるのが好ましい。

【0031】なお、バインダーとして機能するポリマーおよび可塑剤は、上記正極シートの場合と同様なものが使用され、また、負極の集電体としては、たとえば銅箔、銅製メッシュ、銅製エキスパンドメタル、銅製パンチドメタルなどが用いられる。そして、このポリマー電池に使用する負極シートは、たとえば、前記ポリマー、可塑剤および負極活物質をアセトンなどの有機溶媒中で混合し、ペーストを調製し、このペーストを製膜して負極シートを作製した後、その負極シートを熱圧着などにより集電体に接着することにより作製できる。

【0032】請求項4ないし請求項6の発明において、ポリマー電池用の電極要素をポリマー電池化するに当た

り、前記電極要素（積層物）中の可塑剤が抽出される。ここで、抽出に使用する溶媒としては、有機溶媒が用いられる。すなわち、前記積層物を有機溶媒中に浸漬し、攪拌を加えながら放置する操作を数回繰り返すことにより、前記積層物中の可塑剤を溶媒に抽出・除去する。この抽出操作には、攪拌の代りに、あるいは攪拌に加えて超音波を加える態様を採ることもできる。

【0033】なお、抽出用有機溶媒としては、一般的に、アルコール、エーテル、飽和炭化水素などが用いられる。そして、飽和炭化水素としては、コスト面および再生再利用などの点から、炭素数が5~12程度が好ましく、より望ましく炭素数が7~10のものが好ましい。ここで、炭素数が5未満の化合物は、常温（25℃）付近で気体化し易く取り扱いが困難であり、また、炭素数が12より大きくなると液体の粘性率が高くなり電池に対する浸透性が悪くなる恐れがある。

【0034】請求項4ないし請求項6の発明において、電極要素の一主要部を成す電解液（非水電解液）は、電解質を非水溶媒に溶解することにより調製されたものである。ここで、非水溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、γ-ブチロラクトン（γ-BL）、スルホラン、アセトニトリル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジメトキシプロパン、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフランなどを挙げられ、これらは単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよい。

【0035】また、電解質としては、過塩素酸リチウム（ $\text{LiClO}_4$ ）、六フッ過リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）、ホウフッ化リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）、六フッ化砒素リチウム（ $\text{LiAsF}_6$ ）トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ）などのリチウム塩が挙げられる。

【0036】請求項1ないし請求項3の発明では、適正量の絶縁性フィラーを含有させた構成としたことにより、内部短絡の発生などが効果的に防止されるので、信頼性および高性能化が図られた電池用セパレーターが提供される。

【0037】請求項4ないし請求項6の発明では、信頼性および高性能化が図られた電池用セパレーターを具備したことに伴って、信頼性の高いポリマー電池を歩留まりよく提供できる。

【0038】

#### 【発明の実施の形態】実施例1

##### 正極の作製

組成式が $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるリチウムマンガン複合酸化物（正極活物質）、カーボンブラック、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン（VdF-HFP）の共重合体粉末、およびフタル酸ジブチル（DBP）の混合物を、アセトン中で混合してペーストを調製した。なお、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、VdF-HFP共重合体、カーボンブラックおよびDBP混合物の配合比（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ：VdF-HFP共重合体：カーボンブラック：DBP）は、70重量%：8重量%：7重量%：15重量%である。

【0039】上記調製したペーストをアルミエキスパンドメタル（箔厚20μm、開孔率60%）上に、160g/m<sup>2</sup>となるように塗布しシート化した。得られた正極シートをアルミ製エキスパンドメタル（箔厚30μm、開孔率60%）の両側に配置し、140℃、6 kgf/cmでロールプレスして正極シートを作製した。

##### 【0040】負極作製

メソフェーズピッチ炭素繊維（負極活物質）、VdF-HFP共重合体粉末、およびDBPをアセトン中で混合してペーストを調製した。なお、炭素繊維、VdF-HFP共重合体粉末、およびDBPの配合比（炭素繊維：VdF-HFP：DBP）は、70重量%：9重量%：18重量%である。

【0041】上記調製したペーストをポリエチレンテレフタレートフィルム面上に活物質が60g/m<sup>2</sup>となるように塗布しシート化した。得られた負極シートを銅製エキスパンドメタル（箔厚30μm、開孔率60%）の両側に配置し、140℃、6 kgf/cmでロールプレスして、負極シートを作製した。

##### 【0042】セパレータの作製

表面積が200 m<sup>2</sup>/gの酸化珪素（ $\text{SiO}_2$ ）粉末および表面積が5.5 m<sup>2</sup>/gの酸化珪素（ $\text{SiO}_2$ ）との混合粉末（混合重量比1：1）、VdF-HFP共重合体粉末（バインダー）、およびDBPを表1に示す組成比にそれぞれ選り比較例を含めて、5種類の組成物をそれぞれ調製し、さらに、アセトン中で混合してペーストを調製した。上記調製した各ペーストを、それぞれポリエチレンテレフタレートフィルム面上に厚さが50μmとなるように塗布してセパレーターシートを作製した。なお、VdF-HFP共重合体粉末とDBPの比率をほぼ一定として、酸化珪素粉末量をVdF-HFP共重合体粉末の体積に対して0.8~4.0倍とした。

【0043】

【表1】

	SiO <sub>2</sub> wt%	VdF-HFP wt%	DBP wt%	SiO <sub>2</sub> / VdF-HFP	VdF-HFP/ DBP
実施例1-1	20	25	55	0.81	0.45
実施例1-2	44	17	39	2.55	0.44
実施例1-3	55	14	31	3.90	0.45
比較例1-1	14	26	60	0.54	0.43
比較例1-2	57	13	30	4.35	0.43

### 非水電解液の調製

エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とを体積比で 2 : 1 の割合で混合した非水溶媒に、電解質としての LiPF<sub>6</sub> を 1 mol/l の濃度となるように溶解させて非水電解液を調製した。

### 【0044】ポリマー電池の組立

上記作製した正極シート、セパレーターシート、負極シートを (正極/セパレーター/負極) の順に積層し、130℃に加熱した剛性ロールにて熱圧着することにより、容量が 100 mAh の非水電解電池用の電極要素を製造した。その後、前記電極要素を 100 ml のメタノール中に浸漬し、マグネチックスターラーで攪拌しながら 15 時間放置して、可塑剤の抽出を行った。この抽出操作をガスクロマトグラフィーによるメタノール中の可塑剤 (DBP) の濃度が 20 ppm 以下になるまで繰り返し行って可塑剤を除去した。

【0045】また、前記可塑剤を抽出除去した電池要素を、上記調製した非水電解液中に 30 分間浸漬し、非水電\*

\* 解液を電池要素のセパレーターなどに含浸・担持させてから、熱可塑性樹脂層/アルミ箔/樹脂層からなるラミネートフィルム製の袋に挿入し、正極および負極端子を袋の外部に突出するように導出させた状態で加熱・封口 (封止) し、ポリマー電池化した。

### 【0046】実施例2

実施例1の場合において、表2に示すごとく、セパレーターシート中の酸化珪素 (SiO<sub>2</sub>) 微粉末量と VdF-HFP 共重合体粉末 (バインダー) との比をほぼ一定にし、セパレーター中の DBP 量を変えて、非水電解液を体積比で 25 ~ 50% としたセパレーターシートを使用した他は、実施例1の場合と同様の条件で、比較例を含めて 5 種類のポリマー電池を作成した。ここで、酸化珪素 (SiO<sub>2</sub>) 微粉末は、表面積 200 m<sup>2</sup> /g の酸化珪素粉末と表面積 5.5 m<sup>2</sup> /g の酸化珪素粉末とを重量比で 1 : 2 の割合で混合したものである。

### 【0047】

### 【表2】

	SiO <sub>2</sub> wt%	VdF-HFP wt%	DBP wt%	SiO <sub>2</sub> / VdF-HFP	DBP 体積%	表面積
実施例2-1	46%	24%	30%	1.92	30	34.8
実施例2-2	40 "	21 "	39 "	1.90	39	33.6
実施例2-3	36 "	19 "	45 "	1.89	45	30.2
比較例2-1	50 "	26 "	24 "	1.92	23	36.8
比較例2-2	32 "	17 "	51 "	1.88	52	27.9

### 実施例3

実施例1の場合において、表面積が 1.5 m<sup>2</sup> /g、5.5 m<sup>2</sup> /g、10 m<sup>2</sup> /g、200 m<sup>2</sup> /g および 100 m<sup>2</sup> /g の酸化珪素 (SiO<sub>2</sub>) 微粉末を表3に示すように組み合わせ、また、セパレーターシート中の酸化珪素 (SiO<sub>2</sub>) 微粉末量、VdF-HFP 共重合体粉末 (バインダー) 量および DBP

量との比を重量比で、40 : 20 : 40 としたセパレーターシートを使用した他は、実施例1の場合と同様の条件で、比較例を含めて 9 種類のポリマー電池を作成した。

### 【0048】

### 【表3】

	SiO <sub>2</sub> (A) 200m <sup>2</sup> /g	SiO <sub>2</sub> (B) 100m <sup>2</sup> /g	SiO <sub>2</sub> (C) 10m <sup>2</sup> /g	SiO <sub>2</sub> (D) 5.5m <sup>2</sup> /g	SiO <sub>2</sub> (E) 1.5m <sup>2</sup> /g
実施例 3-1	50	0	0	50	0
実施例 3-2	50	0	50	0	0
実施例 3-3	0	75	25	0	0
実施例 3-4	25	0	0	75	0
比較例 3-1	50	50	0	0	0
比較例 3-2	100	0	0	0	0
比較例 3-3	50	0	0	0	50
比較例 3-4	0	0	100	0	0
比較例 3-5	0	0	75	25	0

なお、上記ポリマー電池の組み立てに先立って、可塑剤を抽出除去した各電池要素について、正極シートと負極シートとの間の短絡数（セパレートシートの耐絶縁性）を試験評価した結果を表 4 にそれぞれ示す。

\*充電を行って、その充電状態での交流抵抗（イオン導電率）を測定した結果を表 4 に併せて示す。

【0050】

【表 4】

【0049】また、各ポリマー電池について、0.2 Cで\*20

	内部短絡率	イオン導電率	備考
実施例 1-1	0	$8.0 \times 10^{-4}$	
実施例 1-2	0	$8.0 \times 10^{-4}$	
実施例 1-3	0	$1.5 \times 10^{-3}$	
比較例 1-1	10	$1.5 \times 10^{-3}$	
比較例 1-2	0	$1.0 \times 10^{-4}$	熱圧着不可（融着ムラあり）
実施例 2-1	0	$1.5 \times 10^{-4}$	
実施例 2-2	0	$7.0 \times 10^{-4}$	
実施例 2-3	0	$1.0 \times 10^{-3}$	
比較例 2-1	0	$8.0 \times 10^{-5}$	
比較例 2-2	12	$1.5 \times 10^{-3}$	
実施例 3-1	0	$6.5 \times 10^{-4}$	
実施例 3-2	0	$7.0 \times 10^{-4}$	
実施例 3-3	0	$9.0 \times 10^{-4}$	
実施例 3-4	0	$1.0 \times 10^{-3}$	
比較例 3-1	—	—	シートにひび割れあり
比較例 3-2	—	—	シートにひび割れあり
比較例 3-3	2	$8.0 \times 10^{-4}$	フィラーの偏在
比較例 3-4	15	$1.0 \times 10^{-3}$	フィラーの偏在
比較例 3-5	10	$1.0 \times 10^{-3}$	フィラーの偏在

試験評価個数 100個

表 4 から分かるように、上記実施例 1 および比較例 1 の結果から（フィラー体積）／（バインダー体積）の比が 0.8 未満の場合、バインダー（樹脂）の溶融に伴うセパ

レーターの変形が大きい内部短絡を起こし易く、また、4.0 を超える場合には、溶融しにくくなってイオン導電性が低下する。



【0051】一方、実施例2および比較例2の結果から、非水電解液の体積がセパレーター中の25%以下の場合、イオン導電性が低くなり、50%を超えた場合には、内部短絡による不良率が増加する。

【0052】さらに、実施例3および比較例3の結果から、セパレーターフィルム中のフィラーが、表面積の異なった混合系の場合、フィラー表面を被覆するバインダーの適正量を選び易いので、電極シートと一体化し易く、かつイオン導電性の良好なセパレーターとして機能する。

【0053】上記、各実施例および対応する各比較例の試験評価から明らかなように、絶縁性フィラーの含有は、セパレーターの内部短絡を防止する上で有効であるが、十分な融着性および内部短絡を防止するためには、フィラーとバインダーとの体積比を0.8～4.0の範囲内に選択する。また、シート状のセパレータは、セパレーター中のフィラーが、総比表面積2～50m<sup>2</sup>/g未満および50～250m<sup>2</sup>/gの混合系で、均一性もしくは均質性が良好で、内部短絡を防止する効果が向上する。さらに、セパレーターの空隙率（非水電解液保持容量）が、25～50%の場合は、より良好なイオン導電性を保持する。

【0054】なお、本発明は、上記実施例に限定される

ものでなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲でいろいろの変形を採ることができる。たとえば絶縁性フィラーは、酸化珪素（シリカ）以外の無機酸化物（たとえば酸化アルミニウム、窒化チタン、窒化アルミニウムなど）、バインダー樹脂は、VdF-HFP共重合体の代りにポリエチレンオキシサイド誘導体などを使用した構成を採ることもできる。

【0055】

10 【発明の効果】請求項1ないし請求項3の発明によれば、信頼性および高性能化が図られた電池用セパレーターの提供により、歩留まりよく、高品質のポリマー電池を提供することができる。

【0056】請求項4ないし請求項6の発明によれば、携帯型の電源として、信頼性の高いポリマー電池が、容易に、かつ歩留まりよく提供できる。

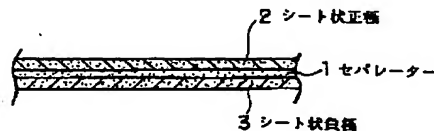
【図面の簡単な説明】

【図1】ポリマー電池の電極要素の概略構成を示す断面図。

【符号の説明】

20 1……セパレーター  
2……シート状正極  
3……シート状負極

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H021 BB00 EE15 EE22 HH01 HH02  
HH04  
5H029 AJ01 AJ12 AK02 AK03 AK05  
AL06 AL07 AM02 AM03 AM04  
AM05 AM07 AM16 DJ04 DJ08  
EJ12 HJ07 HJ09